



TITLE:

# 分子シミュレーションを用いたナノ細孔評価モデルの構築と検証( Abstract\_要旨 )

AUTHOR(S):

吉岡, 朋久

---

CITATION:

吉岡, 朋久. 分子シミュレーションを用いたナノ細孔評価モデルの構築と検証. 京都大学, 1997, 博士(工学)

ISSUE DATE:

1997-03-24

URL:

<http://hdl.handle.net/2433/202328>

RIGHT:

氏 名	よし おか とも ひさ 吉 岡 朋 久
学位(専攻分野)	博 士 (工 学)
学 位 記 番 号	工 博 第 1641 号
学位授与の日付	平 成 9 年 3 月 24 日
学位授与の要件	学 位 規 則 第 4 条 第 1 項 該 当
研究科・専攻	工 学 研 究 科 化 学 工 学 専 攻
学位論文題目	分子シミュレーションを用いたナノ細孔評価モデルの構築と検証

論文調査委員	(主 査) 教 授 岡 崎 守 男	教 授 原 田 誠	教 授 東 谷 公
--------	----------------------	-----------	-----------

### 論 文 内 容 の 要 旨

本論文は、現在ナノオーダーの細孔特性を正確にかつ簡便に測る手法が確立していないことを考慮し、物理吸着という多孔性材料を最も特徴付け、かつ、既存の技術・設備でその測定が容易な現象に着目し、ナノ細孔特性評価への応用を前提としたナノ細孔内凝縮モデルの構築・検証、細孔径評価に必要なとなる固体表面-吸着質分子間相互作用パラメータの同定手法、および細孔内吸着／凝縮現象解明のための一手段としての分子動力学シミュレーション (MD) 手法の開発に関する研究の成果をまとめたもので全6章から成っている。

第1章では、細孔評価モデルに関する既往の研究を紹介し、ナノ細孔評価における本研究の位置づけと目的および概要について述べている。

第2章では、表面張力の曲率依存性と細孔壁ポテンシャルの影響を考慮することにより、スリット状およびシリンダ状細孔における新たなナノ細孔内凝縮モデルの構築を行っている。そして、そのモデルより導かれる凝縮圧と臨界細孔径との直接的な関係を明らかにした。また、提案モデルによる細孔内凝縮相の解析と、モデルそのものの検証の意味で、気相-凝縮相界面形状や凝縮相内圧力分布に示される凝縮相の非一様性を定量的に予測する式を導出している。このモデルでは、細孔壁の凝縮現象に対する影響をポテンシャル関数として取り入れているが、その形は限定しておらず、また、簡単な数値計算により平衡気相圧力から臨界細孔径の数値解を得ることが可能であり、その適用範囲の広範さから高い実用性を有するモデルとなることを示している。

第3章では、凝縮モデルの一つの検証手段として、分子動力学法を用いた計算機実験を取りあげ、本研究の目的に適う新たなシミュレーション手法の開発について述べている。その特徴は、仮想的な気相と細孔内とを直接結びつけるポテンシャルの緩衝場を有するユニットセルにあり、これによりグラントカノニカルな MD シミュレーション又は「粒子計数法」による平衡気相圧の簡便な算出を可能としている。この新たなシミュレーション手法に対し、緩衝場長さとの力の切断距離の影響を調べるとともに、Widom の

粒子挿入法による気相圧力と本法による気相圧力との比較・検討を行い、本シミュレーション手法の妥当性を検証している。また、この新たな手法が細孔内吸着現象解明のための有用な手段となり得ることを、グラントカノニカルな MD シミュレーションによる吸着状態の経時変化と NVT MD シミュレーションによる吸着平衡状態の実例を用いて示している。

第 4 章では、MD 吸着シミュレーションを理想実験系として用い、提案凝縮モデルの妥当性の検証を行っている。その結果、提案凝縮モデルでは 2nm 付近に凝縮相の連続体近似の破綻に起因すると思われる適用下限が存在するものの、3nm 以上の細孔について凝縮圧と臨界細孔径との関係を従来の Kelvin モデルよりも正確に評価可能であることを明らかにした。また、第 2 章で定式化した提案モデルによる気相-凝縮相界面形状および凝縮相内圧力分布の予測とシミュレーション結果との良好な一致を確認し、提案モデルの妥当性を多面的に検証している。

第 5 章では、実在系における細孔径評価に必要となる吸着質-固体表面間の相互作用パラメータを標準吸着等温線から求める手法を提案している。すなわち、固体表面における LJ モデル粒子のモンテカルロシミュレーションにより、相互作用パラメータが既知の系での理想的な標準吸着等温線を作り出し、相互作用パラメータ同定に適した吸着理論として Frenkel 理論をその解析手段として用い、正しいパラメータ値を得るための方策を検討している。その結果、Frenkel 理論は極低吸着量領域で固体表面の斥力ポテンシャルの影響により、また高吸着量領域で吸着相構造のバルク液体との違いにより、理想標準等温線からのずれを示したが、表面被覆率が 0.8 から 1.8 の範囲で、標準吸着等温線を良好に表現することを明らかにしている。従って、この領域での Frenkel 式の標準等温線に対するパラメータフィッティングにより、相互作用パラメータがナノ細孔径評価に必要な十分な精度で求められることを示している。

第 6 章は総括であり、本論文の成果を要約し、また、本研究に関する今後の展望について述べたものである。

## 論文審査の結果の要旨

本論文は、多孔性材料の細孔特性評価への応用を前提としたナノ細孔内凝縮モデルの提案、および分子シミュレーションを用いたその妥当性の検討に関する一連の研究成果をまとめたものであり、得られた主な成果は次の通りである。

1. ナノ細孔内凝縮現象に及ぼす細孔壁ポテンシャルの影響と表面張力の曲率依存性を考慮することにより、ナノ細孔内での新たな凝縮概念を提案した。そして、物理吸着に基づく細孔径評価に不可欠な、臨界凝縮圧と細孔径との関係式をスリット状及びシリンダ状細孔について導出するとともに、ナノ細孔内凝縮現象の解明および提案モデルの検証に有用となる気液界面形状および凝縮相内圧力分布を定式化した。

2. 提案モデル検証のための理想実験系として、新たな分子動力学 (MD) シミュレーション手法を開発した。ナノ細孔内空間を仮想的な気相と結び付けたユニットセルを着想し、その妥当性について詳細な検討を行い、粒子数可変の MD シミュレーションや簡便な平衡気相圧力の算出を可能とすることに成功している。

3. 分子動力学シミュレーションを実験系として、提案凝縮モデルの検証を行った結果、提案モデルに

は細孔径 2nm 付近に適用下限が存在するものの、従来の Kelvin モデルで問題となるナノオーダー領域での細孔径過小評価を顕著に改善でき、より正確なナノ細孔径の評価が可能であることを示した。

4. 提案凝縮モデルの実用化に際して不可欠である吸着質分子と固体表面との相互作用を表すパラメータを求める手法についてモンテカルロシミュレーションを用いて検討を行い、Frenkel 式の標準吸着等温線へのフィッティングにより、実用的な精度でその評価が可能であることを示した。

以上、本論文は、ナノ細孔径精密評価の基礎となるナノ細孔内凝縮現象に関し微視的な検討を行い、その工学的モデル化と検証に成功したもので、学術上、實際上寄与するところが少なくない。よって、本論文は博士（工学）の学位論文として価値あるものと認める。また、平成 9 年 2 月 20 日、論文内容とそれに関連した事項について試問を行った結果、合格と認めた。